

⑫ 公開特許公報(A)

平3-126681

⑤ Int. Cl.⁹C 04 B 37/02
B 23 K 20/00

識別記号

B
A
3 1 0 N

庁内整理番号

6359-4G
7147-4E
7147-4E

④ 公開 平成3年(1991)5月29日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑥ 発明の名称 アルミナセラミックスと鉄・ニッケル系合金との接合体およびその
接合方法

⑦ 特 願 平1-265577

⑧ 出 願 平1(1989)10月12日

⑨ 発 明 者 遠 藤 和 則 千葉県船橋市本中山3-19-2
 ⑩ 発 明 者 橋 本 昌 幸 千葉県習志野市津田沼3-7-9
 ⑪ 発 明 者 生 原 幸 雄 千葉県船橋市芝山6-61-4-502
 ⑫ 出 願 人 住友セメント株式会社 東京都千代田区神田美土代町1番地
 ⑬ 代 理 人 弁理士 志賀 正武 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

アルミナセラミックスと鉄・ニッケル系合金との
接合体およびその接合方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルミナセラミックスおよび鉄・ニッケル
系合金とこれらの間に形成された接合部からなる
接合体において、

上記接合部が、アルミナセラミックスとの界面
側から高チタン含有の接合層、鉄・ニッケル・マ
ンガン・チタンを主成分とする第1の合金層、銀・
マンガン・銅・チタン合金層、鉄・ニッケル・マ
ンガン・チタンを主成分とする第2の合金層が順
次形成されることによって鉄・ニッケル系合金と
接合し、かつ高チタン含有の接合層の層厚が0.1
～5μm、鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主
成分とする第1の合金層と銀・マンガン・銅・チ
タン合金層と鉄・ニッケル・マンガン・チタンを
主成分とする第2の合金層の合計の層厚が1～

100μmであることを特徴とするアルミナセラ
ミックスと鉄・ニッケル系合金との接合体。

(2) アルミナセラミックス側にチタン薄膜また
はチタン薄板が、鉄・ニッケル系合金側に銀80
～95重量%・マンガン3～20重量%・銅3～
30重量%の合金粉末または混合粉末、もしくは
銀80～95重量%・マンガン3～20重量%・
銅3～30重量%の合金薄板がそれぞれ配置され
るようにして、アルミナセラミックスと鉄・ニッ
ケル系合金との間にチタン薄膜またはチタン薄板
と、上記銀・マンガン・銅の合金粉末または混合
粉末、もしくはその合金薄板を介在せしめ、その
後熱拡散処理してアルミナセラミックスと鉄・ニッ
ケル系合金とを接合することを特徴とするアルミ
ナセラミックスと鉄・ニッケル系合金との接合方
法。

(3) 請求項2記載のアルミナセラミックスと鉄・
ニッケル系合金との接合方法において、

物理的気相蒸着法あるいはスパッタ法によりア
ルミナセラミックス上に厚さ1～20μmのチタ

ン薄膜を形成し、次にその上に厚さ5～100μmの銀60～95重量%・マンガン3～20重量%・銅3～30重量%の合金薄板を載せ、次いで該合金薄板の上に鉄・ニッケル系合金を載置した後、真空中もしくは不活性気流中で熱拡散処理することを特徴とするアルミナセラミックスと鉄・ニッケル系合金との接合方法。

(4) 請求項2記載のアルミナセラミックスと鉄・ニッケル系合金との接合方法において、

アルミナセラミックス側にチタン薄板が、鉄・ニッケル系合金側に銀60～95重量%・マンガン3～20重量%・銅3～30重量%の合金薄板がそれぞれ配置されるようにして、アルミナセラミックスと鉄・ニッケル系合金との間に厚さ9～20μmのチタン薄板と厚さ5～100μmの合金薄板とを挟み、その後真空中もしくは不活性気流中で熱拡散処理することを特徴とするアルミナセラミックスと鉄・ニッケル系合金との接合方法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

イズ層2の表面にNiメッキ層3を形成し、さらにNiメッキ層3の上にもろう材4を介して鉄・ニッケル系合金基板5を載置して接合する方法である。

しかしながら、上述のテレフンケン法によって接合体を得るには、Mo-Mn混合粉末によって形成されるメタライズ層2による接合機構に起因して以下に述べるような不都合がある。

メタライズ層2による接合機構を説明すると、加湿水素気流中での高温加熱によりMoは金属状態を維持するものの、適当濃度の水分が供給されることにより酸素分圧がコントロールされ、Mn表面が酸化されて MnO となる。そして、この MnO がアルミナセラミックス基板の主成分である Al_2O_3 や、アルミナセラミックス中に不純物として含まれる SiO_2 と反応して $MnO-Al_2O_3-SiO_2$ 系の低融点ガラスを形成し、これがMo-Mnの空隙を充填することにより、アルミナセラミックス基板1と接合する。このように、上記メタライズ層2にはMo-Mn-MnO- $Al_2O_3-SiO_2$ 系の反応相が形成されることになる。

本発明はアルミナセラミックスと鉄・ニッケル系合金との接合体およびその接合方法に係り、特に光電子増倍管に好適に用いられる接合体およびその接合方法に関する。

「従来技術とその課題」

真空気密性および高絶縁性が要求される電気機器部品、例えば光電子増倍管をアルミナセラミックスと金属との接合体で構成する場合には、アルミナセラミックスと鉄・ニッケル系合金との接合体を用いるのが一般的である。これは、鉄・ニッケル系合金からアルミナセラミックスと熱膨張係数の近似する合金が得られるためであり、アルミナセラミックスの熱応力破壊を避けることができるからである。

上記組合せによる接合体は、一般に“テレフンケン法”と呼ばれる方法によって接合されている。この方法は第2図に示すように、アルミナセラミックス基板1上にMo-Mn混合粉末をペースト状にして一定厚さに塗布し、加湿水素気流中で高温加熱してメタライズ層2を形成すると共に、メタラ

ところが、水素気流中に供給する水蒸気量は、酸素分圧と関連して形成される $MnO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラスの組成に大きく影響するものであり、この水蒸気量によって該ガラスの物性、例えば熱膨張係数などが大きく左右される。したがって、Mo-Mnメタル間に微小クラックが発生して真空気密性を損なうことがないように、水蒸気量を厳密にコントロールする必要があることから、操作条件やその制御等も煩雑となり、しかもこの接合方法ではアルミナセラミックスと合金との間にメタライズ層2、メッキ層3、およびろう材4層を順次形成する多段階プロセスであることから、コストの高い接合方法となっている。

また、このような方法ではアルミナセラミックス中に含まれる不純物としての SiO_2 が接合に関与するため、純度94～96%のアルミナセラミックスが一般に使用され、99.5%以上の Al_2O_3 を含む高純度アルミナセラミックスが使用できなかった。その結果、このような純度の低いアルミナセラミックスを使用するために、高純度アルミ

ナセラミックスで得られる高絶縁特性が損なわれ、例えば光電子増倍管として用いる場合では高電圧に対して不利となる。

一方、上記テレフンケン法とは別に、チタンを数%含む活性金属ろう材、例えばAg-Cu-TiまたはCu-Tiなどの系を用いて接合する方法も知られている。この接合方法ではAg-CuあるいはCuなどの軟質金属が共存することでアルミナセラミックスと鉄・ニッケル系合金の高温域での熱膨張差（一般に500℃以上では鉄・ニッケル系合金の熱膨張係数がアルミナセラミックスのそれより急激に大きくなる）を緩和して、良好な接合体を得られることが知られている。

しかしながら、最近では光電子増倍管の性能要求が厳しくなっていることから、光電子増倍管として使用する場合高温での使用に耐え得ることが必須となっていが、上述のようにAg、Cuなどの軟質金属を多量に含む場合には耐高温性能が低下するといった不都合がある。

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、そ

の目的とするところは、高漏での使用においても十分な接合強度および封着性能を保持し、電子管などとして使用する場合にも真空気密性を十分に保持し、高純度のアルミナセラミックスに対しても、接合性が良好で、なおかつ耐電圧に対しても優れた性能を保持し得る接合体を簡易な手段で得る点にある。

「課題を解決するための手段」

本発明のアルミナセラミックスと鉄・ニッケル系合金との接合体では、アルミナセラミックスと鉄・ニッケル系合金との間に、アルミナセラミックスとの界面側より高チタン含有の接合層、鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主成分とする第1の合金層、銀・マンガン・銅・チタン合金層、鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主成分とする第2の合金層が順次形成され、かつ高チタン含有の接合層の層厚が0.1～5μm、鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主成分とする第1の合金層と銀・マンガン・銅・チタン合金層と鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主成分とする第2の合金層の合

-1-

-2-

計の層厚が1～100μmである接合部を有したことを上記課題の解決手段とした。

またアルミナセラミックスと鉄・ニッケル系合金との接合方法では、アルミナセラミックス側にチタン薄膜またはチタン薄板が、鉄・ニッケル系合金側に銀60～95重量%・マンガン3～20重量%・銅3～30重量%の合金粉末または混合粉末、もしくは銀60～95重量%・マンガン3～20重量%・銅3～30重量%の合金薄板がそれぞれ配置されるようにして、アルミナセラミックスと鉄・ニッケル系合金との間にチタン薄膜またはチタン薄板と、上記銀・マンガン・銅の合金粉末または混合粉末、もしくはその合金薄板を介在せしめ、その後熱拡散処理してアルミナセラミックスと鉄・ニッケル系合金とを接合することを上記課題の解決手段とした。

以下、本発明を詳しく説明する。

第1図は本発明の一例を示す図であって、第1図中符号10はアルミナセラミックス板（以下、セラミックス板と略称する）、11は鉄・ニッケル系

合金板（以下、合金板と略称する）である。これらセラミックス板10と合金板11とは、その間に接合部12を有したことによって接合体13となっている。

接合部12は、セラミックス板10側より高チタン含有の接合層14、鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主成分とする第1の合金層15、銀・マンガン・銅・チタン合金層16、鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主成分とする第2の合金層17が順次形成されてなるもので、接合層14の層厚が0.1～5μmに、合金層15および16、17の層厚の合計が1～100μm以下にそれぞれ調整されたものである。

次に、請求項2ないし4記載の接合方法に基づいて上記接合体13の作製方法を説明する。

まず、セラミックス板10および合金板11を用意し、セラミックス板10側にチタン薄膜またはチタン薄板が、鉄・ニッケル系合金側に銀60～95重量%・マンガン3～20重量%・銅3～30重量%の合金粉末または混合粉末、もしくは銀60

〜85重量%・マンガン3〜20重量%・銅3〜30重量%の合金薄板（以下、銀・マンガン・銅合金薄板とする）がそれぞれ配置されるようにして、セラミックス10と合金11との間にチタン薄膜またはチタン薄板と上記銀・マンガン・銅の合金粉末または混合粉末、もしくはその合金薄板を介在せしめる。ここで、チタンとして薄膜を用いる場合には、その薄膜形成法として高真空蒸着法などの物理的气相蒸着法（PVD法）やチタンをターゲットとするスパッタ法が好適に採用される。すなわち、高真空蒸着法やスパッタ法によってセラミックス板10上に厚さ1〜20μmのチタン薄膜を形成し、さらにその上に厚さ3〜100μmの銀・マンガン・銅合金薄板を載せ、その後この銀・マンガン・銅合金薄板上に合金板11を載置する。ここで、チタン薄膜の厚さの下限を1μmとしたのは、接合に必要な反応融体量を確保するためである。

一方、チタンおよび銀・マンガン・銅合金として薄板を用いる場合には、例えば多段圧延法によ

て厚さ3〜20μmに形成したチタン薄板と、同様に多段圧延法によって厚さ3〜100μmに形成した銀・マンガン合金薄板を予め用意する。ここで、薄板の厚さの下限を3μmとしたのは、これ未満であると取扱い操作が非常に困難になるからである。そして、これらをセラミックス板10と合金板11との間に挟むとともにセラミックス板10側にチタン薄板を、また合金板11側に銀・マンガン・銅合金薄板を配置せしめる。

このようにしてチタンと、銀・マンガン・銅の合金粉末または混合粉末、もしくは銀・マンガン・銅の合金薄板を介在せしめた後、全体を真空中もしくは不活性ガス中にて850〜1250℃程度の温度で5〜30分間程度加熱して熱拡散処理を施し、第1図に示した接合体13を得る。

ここで、このような熱拡散処理によってチタン薄膜またはチタン薄板と銀・マンガン・銅の合金粉末または混合粉末もしくは合金薄板とは、合金板11（鉄・ニッケル系合金）と高温下で反応してセラミックス板10（アルミナセラミックス）との

-11-

界面にFe-Ni-Mn-Tiを主成分とする融体を形成する。そして、この融体がセラミックス板10との良好な反応性および濡れ性を持つことで、冷却した際セラミックス板10との強固かつ高気密性の接合を一段で形成するものとなる。またこのとき、銀・マンガン・銅の合金粉末または混合粉末もしくは合金薄板は、銀・マンガン・銅・チタンの融体を形成することにより、合金板11とセラミックス板10との応力緩和および耐熱性向上に寄与するものとなる。

このようにして得られた接合体13において、さらに詳しくその接合機構を説明すると、セラミックス板10と合金11との接合を形成するのは高チタン含有の接合層14である。この接合層14は、若干の酸素をセラミックス板10側より取り込みつつ合金板11と反応して形成される、(Fe-Ni)₂Ti₃Oに似た構造のものである。またこの接合層14の厚さは、2μm以下好ましくは0.1〜0.8μm程度とされる。

一方、鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主成

-12-

分とする第1の合金層15および第2の合金層17は、加熱接合時に形成された融体およびチタンが合金板11に拡散すること、および反応融体の冷却過程で銀・マンガン・銅・チタン合金層18からその両側に鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主成分とする合金が難溶析出することによって必然的に形成されたものである。そして、これら合金層15、17は、合金板11（鉄・ニッケル系合金）に比べて熱膨張係数が大きくなるとともに、チタンを含むことで展延性が減少したものとなる。したがって合金層15、17の生成は、上記接合体13において熱応力破壊の原因となり好ましくないが、上記反応融体の形成を伴う熱拡散接合においては、一定厚さの合金層15、17の形成を避けることはできないのである。この合金層15、17の厚さは、上記接合層14を形成する際の厚さに依存している。したがって本発明では、合金層15、17をできるだけ薄く形成するために、チタン薄膜またはチタン薄板を用いて接合層14を形成するとともに熱処理条件を最適化することで合金層15、17の厚さを抑えて

いる。

また、銀・マンガン・銅・チタン合金層15も、加熱接合時に形成された融体およびチタンが銀・マンガン中に拡散することにより必然的に形成されるものであるが、鉄・ニッケル・マンガン・チタン（合金層15、17）、鉄・ニッケル系合金（合金板11）に比べて展延性に優れていることから、セラミックス板10と合金板11との間に発生する熱応力を緩和するものとなる。

なお、熱拡散処理により得られる各層の厚さは、予め調整した薄膜あるいは薄板の厚さに加え、熱拡散処理の条件によっても十分に制御することが可能である。そして、このときの熱拡散処理結果で生ずる高チタン含有の接合層14の層厚が0.1～5μm、鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主成分とする第1の合金層15と銀・マンガン・銅・チタン合金層16と第2の合金層との合計の層厚が1～100μmとなったとき、安定した高い接合強度と高い気密性が得られるが、この範囲外では強度低下が生じたり、融体流出による耐電圧低下

が起こるといった不都合がある。

一方、チタンの薄膜または薄板、および銀・マンガン・銅の合金薄板は、熱拡散処理時において、相接する合金層11およびセラミックス板10との反応もしくは拡散において界面近傍が関与するに過ぎない。それゆえ、その厚さと拡散後に得られる各層の厚さとは必ずしも正比例しないが、特にチタンとして薄板を用いた場合、チタン薄板の厚さが20μm、銀・マンガン・銅合金薄板の厚さが100μmを超える場合には、各層中で生成する反応融体重量が多くなってこれが外部へ流出し易くなり、得られた接合体13の高電圧に対する絶縁耐力が著しく低下する恐れを生ずる。

「実施例」

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

（実施例1）

・真空ベーキングテスト

アルミナセラミックスと鉄・ニッケル合金との間に第1表に示したような異なる厚さのチタンおよび銀・マンガン・銅合金を介在せしめ、真空中

-15-

-16-

(5×10^{-4} Torr) にて850～1150℃で10分間熱処理し、数種の接合体を得た。さらに、これらを800℃で4時間真空ベーキングした後、ホールークディテクターを用いて耐リーク性を調べ、その結果を第1表に示す。

なお、接合に使用したチタンおよび銀・マンガン・銅合金薄板の厚さを第1表中に示す。

以下余白

第1表

| 試料 | 合金層厚 (チタン)(合金) [μm] | 真空度 [Torr·l/sec] | |
|----|---------------------------|---------------------|---------------------|
| | | ベーキング | |
| | | 前 | 後 |
| 1 | 10.0 (5) (10) | 4×10^{-11} | 4×10^{-11} |
| 2 | 25.0 (5) (20) | 4×10^{-11} | 4×10^{-11} |
| 3 | 50.0 (10) (50) | 4×10^{-11} | 4×10^{-11} |
| 4 | 75.0 (10) (80) | 4×10^{-11} | 4×10^{-11} |
| 5 | 100.0 (15) (100) | 4×10^{-11} | 4×10^{-11} |

（実施例2）

・圧縮剪断強度試験

接合部の形成材として、チタン薄板と銀・マンガン・銅合金薄板とを用いるか、もしくはスパッタ法により形成したチタン薄膜と銀・マンガン・

銅合金薄板とを用い、接合部の厚さの違いが圧縮剪断強度にどのような影響を及ぼすかを調べた。得られた結果を第2表に示す。

なお、試験方法はクロスヘッドスピード0.5 mm/minの圧縮剪断強度試験（常温）により行った。

また、比較として、チタン厚および銀・マンガン・銅合金厚の大きいものを用いて接合した場合の強度を調べ、その結果を第2表に併記する。

（実施例3）

・耐電圧試験

チタン薄板および銀・マンガン・銅合金薄板の厚みの違いが耐電圧にどのように影響するかを調べた。試験方法は 1×10^{-6} Torr以下の真空中にて常温で測定した。得られた結果を第3表に示す。

また、比較としてチタン厚および銀・マンガン・銅合金厚の大きいものを用い、同様にして耐電圧への影響を調べてその結果を第3表に併記する。

-19-

第2表

| 試料 | チタン 薄板厚 (薄膜厚) [μm] | 銀・マンガン・銅 薄板厚 [μm] | 合金 層厚 *1 [μm] | 各加熱温度(℃)における圧縮剪断強度 (Kg/mm ²) | | | |
|-----|-----------------------------|-------------------------|------------------------|---|-------|-------|-------|
| | | | | 850 | 1050 | 1100 | 1150 |
| 実施例 | 6 | 5 | 10 | 7.0 | 10.11 | 11.81 | 11.28 |
| | 7 | 10 | 30 | 20.0 | 10.78 | 11.48 | 10.38 |
| | 8 | 20 | 50 | 35.0 | 9.00 | 10.11 | 9.39 |
| | 9 | 1 | 100 | 3.0 | 8.51 | 9.11 | 8.23 |
| | 10 | 3 | 100 | 6.0 | 10.41 | 10.25 | 9.82 |
| 比較 | 11 | 30 | 100 | 80.0 | 4.64 | 4.55 | 4.01 |
| | 12 | 50 | 120 | 95.0 | 5.13 | 5.87 | 5.44 |

注：試料6～8、11、12にはチタン薄板および銀・マンガン・銅合金薄板を用いた。

試料9、10にはチタン薄膜を形成させたものを用いた。

*1：接合温度1050℃における、鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主成分とする

第1の合金層と銀・マンガン・銅・チタン合金層と鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主成分とする第2の合金層との合計の厚さ。

なお、試料11、12では試験片においてろう材の融体流出が認められた。

第3表

| 試料 | チタン 薄板厚 [μm] | 銀・マンガ ン・銅 薄板厚 [μm] | 合金 層厚 *1 [μm] | 各加熱温度(℃)における耐電圧 (K V) | | | | |
|-----|--------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------------|------|------|------|------|
| | | | | 950 | 1050 | 1100 | 1150 | |
| 実施例 | 6 | 5 | 10 | 7.0 | 28.3 | 31.4 | 32.0 | 24.9 |
| | 7 | 10 | 30 | 20.0 | 28.2 | 28.0 | 27.0 | 25.1 |
| | 8 | 20 | 50 | 35.0 | 26.3 | 26.4 | 25.6 | 22.7 |
| | 13 | 5 | 100 | 85.0 | 22.1 | 23.9 | 24.7 | 21.0 |
| 比較 | 14 | 30 | 100 | 110 | 5.3 | 6.2 | 4.3 | 3.3 |
| | 15 | 50 | 120 | 130 | 4.8 | 3.6 | 2.9 | 2.9 |

*1: 接合温度1050°Cにおける、鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主成分とする第1の合金層と銀・マンガン・銅・チタン合金層と鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主成分とする第2の合金層との合計の厚さ。
なお、試料14, 15では試験片においてろう材の融体流出が認められた。

-21-

「発明の効果」

以上説明したように、本発明に係わるアルミナセラミックスと鉄・ニッケル系合金との接合体は、アルミナセラミックスと鉄・ニッケル系合金との間に、アルミナセラミックスとの界面側より高チタン含有の接合層、鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主成分とする第1の合金層、銀・マンガン・チタン・銅合金層、鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主成分とする第2の合金層を順次形成してなる接合部を有したものである。高温使用での接合強度に優れ、例えば電子管等の真空封管に適用した場合でも、耐電圧耐気密性に優れた効果を発揮するものとなる。

またアルミナセラミックスと鉄・ニッケル系合金との接合方法によれば、従来の接合方法に比べて極めて簡易なものとなり、しかも得られた接合体は上述したごとく高温使用での接合強度に優れたものとなる。

4. 図面の詳細な説明

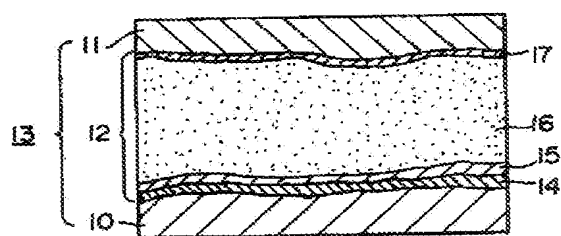
第1図は本発明に係わる接合体の接合構造を示

す断面図、第2図は従来における接合構造の一例を示す図である。

- 10……アルミナセラミックス板、
- 11……鉄・ニッケル系合金板、
- 12……接合部、13……接合体、
- 14……高チタン含有の接合層、
- 15……鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主成分とする第1の合金層、
- 16……銀・マンガン・銅・チタン合金層、
- 17……鉄・ニッケル・マンガン・チタンを主成分とする第2の合金層。

出願人 住友セメント株式会社

第 1 図



第 2 図

